

Translation of Priority Certificate

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: January 27, 2000

Application Number: Patent Application
No. 2000-019315
[ST.10/C]: [JP2000-019315]

Applicant(s): KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO

March 12, 2002

Commissioner, Kozo OIKAWA
Patent Office

Priority Certificate No. 2002-3016549



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-019315

[ST.10/C]:

[JP2000-019315]

出 願 人

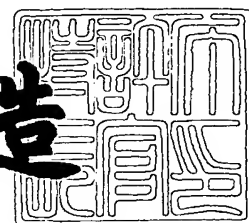
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2002年 3月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3016549

【書類名】 特許願

【整理番号】 TC1-0442

【提出日】 平成12年 1月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/00

【発明の名称】 光触媒物質、光触媒体およびこれらの製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 森川 健志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 旭 良司

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 大脇 健史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 多賀 康訓

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

 【識別番号】 100075258

 【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 研二

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100081503

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 敏彦

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒物質、光触媒体およびこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化チタン結晶中に、チタン原子と化学的結合を有する状態でドーピングされた窒素原子を含む光触媒物質。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の光触媒物質において、

窒素原子の 1 s 殻結合エネルギースペクトルにおいて、3 9 6 ~ 3 9 7 e V 近傍にピークを有することを特徴とする光触媒物質。

【請求項 3】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングすること、の中のいずれか 1 つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶に窒素を含有させ、その結果として結晶中に Ti と N 原子間の化学的結合が存在することを特徴とする光触媒物質。

【請求項 4】 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも 1 つをターゲット材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタすることで、請求項 1 に記載の光触媒物質の薄膜を基材上に形成することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項 5】 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも一つを蒸発材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中で蒸着、あるいはイオンプレーティングすることで、請求項 1 に記載の光触媒物質の薄膜を基材上に形成することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項 6】 酸化チタンあるいは含水酸化チタンをアンモニアガスを含む雰囲気、あるいは窒素ガスを含む雰囲気、あるいは窒素ガスと水素ガスの混合雰囲気中で熱処理することで、請求項 1 に記載の光触媒物質を形成することを特徴とする光触媒物質の製造方法。

【請求項 7】 チタンアルコキシド溶液を、アンモニアガスを含む雰囲気、窒素ガスを含む雰囲気、あるいは窒素と水素の混合ガス雰囲気中で熱処理することで、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造することを特徴とする光触媒物質の製造方法。

【請求項 8】 酸化チタンを、窒素原子を含むガスのプラズマ中で処理することで、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造することを特徴とする光触媒物質の製造方法。

【請求項 9】 酸化チタンに窒素原子をイオン注入法により打ち込むことで、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造することを特徴とする光触媒物質の製造方法。

【請求項 10】 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも一つを蒸発材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中で真空中蒸発させ、これを別の真空槽へ差圧により移送することで、請求項 1 に記載の光触媒物質の薄膜を基材上に形成することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項 11】 エマルジョン燃焼法において、エマルジョン中の水相である金属塩水溶液あるいはサスペンション中にアンモニア、ヒドラジン等の窒素元素を含むイオンあるいは分子（硝酸イオンは除く）が存在し、かつ反応装置内に導入する酸素量がエマルジョン中に含まれる燃焼成分（油及び界面活性剤）が完全燃焼しかつ水溶液中に含まれる金属イオン（あるいは金属化合物）が大気中で最も安定な酸化物を形成するために必要な酸素量（以後、必要酸素量）以下の雰囲気中でエマルジョンを噴霧燃焼させることを特徴とする、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造する方法。

【請求項 12】 エマルジョン燃焼法において、エマルジョン中の水相である金属塩水溶液あるいはサスペンション中にアンモニア、ヒドラジン等の窒素原子を含むイオンあるいは分子（硝酸イオンは除く）が存在するかわりに、アンモニア等の窒素含有ガス（窒素ガスは除く）を含みかつ反応装置内に導入する酸素量が必要酸素量よりも少ない雰囲気中でエマルジョンを噴霧燃焼させることを特徴とする、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造する方法。

【請求項 13】 酸化チタンと窒化チタンを混合し、これを 400～700℃の範囲の温度で熱処理することで、請求項 1 に記載の光触媒物質を製造することを特徴とする光触媒物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外光のみならず可視光の照射によっても光触媒活性を発現することができる光触媒物質、光触媒体およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタン (TiO_2 : チタニア) を用いた光触媒反応は、クリーンな光エネルギーを常温で化学エネルギーに変換する環境調和型プロセスとして注目され、環境浄化への応用研究の他種々の研究が活発に行われている。しかしながら、従来の酸化チタンを用いた光触媒では、約 380 nm よりも短い波長の紫外光領域では作用するが、波長の長い可視光領域での定常的な光触媒反応は不可能であった。

【0003】

一方、太陽光の場合、紫外光領域の光が 5 % 程度しか存在しない。このため、太陽光の照射を受ける屋外において、効率的に光触媒反応を進行させることは難しかった。また、室内で用いる蛍光灯などは、紫外光領域の光をほとんど含まないため、室内において光触媒反応を進めることはほとんど不可能であった。このため、光触媒反応を十分に進行させるためには、水銀ランプのような高価な紫外光源を別途設け、酸化チタンに照射することが必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一方、可視光領域 (約 400 nm ~ 800 nm) の光を有効に利用する研究も行われている。例えば、色素を酸化チタンに吸着させ、可視光を利用可能とする研究などが挙げられる。しかし、このような光触媒では色素の寿命に問題があるなど、定常的な光触媒反応は困難であった。

【0005】

また、特開平 9 - 262482 号公報には、酸化チタンにクロム (Cr) やバナジウム (V) 等の金属元素をイオン注入法によりドーピングし、その後熱処理を施すという製法が提案されており、これによって可視光を利用できることが記載されている。しかしながら、この手法は、イオン注入法を利用するため、高価

で大規模な装置が必要となり、製造コストが非常にかかるために、実現性に乏しいという問題点がある。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、可視光領域の光照射によっても安定的に作用する安価でかつ生産性の高い光触媒物質および光触媒体を提供すること、ならびに、これらの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の状況に鑑み、紫外光から可視光の波長領域の光で反応する光触媒について、第一原理計算を用いた半導体の光学特性の理論的検討、ならびに実験的検討を続け、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち本発明に係る光触媒物質は、酸化チタン結晶中に、チタン原子と化学的結合を有する状態でドーピングされた窒素原子を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

これによって、可視光を吸収して、光触媒機能を発揮する光触媒を得ることができる。このため、太陽光の下、さらには蛍光灯の光を受ける室内においても十分な光触媒機能を発揮することができる。

【 0 0 1 0 】

また、窒素原子の 1 s 殻の結合エネルギースペクトルにおいて、3 9 6 ~ 3 9 7 e V 近傍にピークを有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明に係る光触媒物質は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングすること、の中のいずれか 1 つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶に窒素を含有させ、その結果として結晶中に T i と N 原子間の化学的結合が存在することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明に係る光触媒物質は、下記のような製造方法によって製造することが好適である。

【 0 0 1 3 】

(1) 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも1つをターゲット材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタすることで、基材上に薄膜として形成する。

【 0 0 1 4 】

(2) 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも一つを蒸発材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中で蒸着、あるいはイオンプレーティングすることで、基材上に薄膜として形成する。

【 0 0 1 5 】

(3) 酸化チタンあるいは含水酸化チタンをアンモニアガスを含む雰囲気、あるいは窒素ガスを含む雰囲気、あるいは窒素ガスと水素ガスの混合雰囲気中で熱処理することで、形成する。

【 0 0 1 6 】

(4) チタンアルコキシド溶液を、アンモニアガスを含む雰囲気、窒素ガスを含む雰囲気、あるいは窒素と水素の混合ガス雰囲気中で熱処理することで、製造する。

【 0 0 1 7 】

(5) 酸化チタンを、窒素原子を含むガスのプラズマ中で処理することで、製造する。

【 0 0 1 8 】

(6) 酸化チタンに窒素原子をイオン注入法により打ち込むことで、製造する。

【 0 0 1 9 】

(7) 窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンのうち少なくとも一つを蒸発材料とし、これを窒素ガスを含む雰囲気中で真空中蒸発させ、これを別の真空槽へ差圧により移送することで、基材上に薄膜として形成する。

【 0 0 2 0 】

(8) エマルジョン燃焼法において、エマルジョン中の水相である金属塩水溶液

あるいはサスペンション中にアンモニア、ヒドラジン等の窒素元素を含むイオンあるいは分子（硝酸イオンは除く）が存在し、かつ反応装置内に導入する酸素量がエマルジョン中に含まれる燃焼成分（油及び界面活性剤）が完全燃焼しかつ水溶液中に含まれる金属イオン（あるいは金属化合物）が大気中で最も安定な酸化物を形成するために必要な酸素量（以後、必要酸素量）以下の雰囲気中でエマルジョンを噴霧燃焼させること、により製造する。

【 0 0 2 1 】

（ 9 ）エマルジョン燃焼法において、エマルジョン中の水相である金属塩水溶液あるいはサスペンション中にアンモニア、ヒドラジン等の窒素原子を含むイオンあるいは分子（硝酸イオンは除く）が存在するかわりに、アンモニア等の窒素含有ガス（窒素ガスは除く）を含みかつ反応装置内に導入する酸素量が必要酸素量よりも少ない雰囲気中でエマルジョンを噴霧燃焼させること、により製造する。

【 0 0 2 2 】

（ 1 0 ）酸化チタンと窒化チタンを混合し、これを 4 0 0 ～ 7 0 0 ℃ の範囲の温度で熱処理することで、製造する。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

まず、本発明者らは、第一原理計算を用いた半導体の光学特性の理論的な検討結果から、本発明の窒素含有酸化チタン半導体は、酸化チタンのバンドギャップ内に新たな準位を形成することがわかった。その結果、二酸化チタンと比較して、より広い波長域に渡る可視光を吸収するはずである。そして、製法を工夫して該窒素含有酸化チタンを作成することにより、二酸化チタンと比較して、より広い波長域の可視光で強い触媒活性を有する光触媒体の実現に成功した。

【 0 0 2 4 】

ここで、従来の酸化チタン光触媒の内部にも、その製造過程や処理過程で窒素元素が混入することは知られている。例えば、特許第 2 9 1 7 5 2 5 号公報には、表面処理の硝酸に由来するニトロ基（ $-NO_2$ ）が存在することが記されており、また特許第 2 8 6 5 0 6 5 号公報には、材料となる酸化チタンゾル分散液の硝酸に由来する窒素が二酸化チタン中に存在することが、EPMA法により観測

されたことが記載されている。

【0025】

しかし、従来の認識においては、これらの窒素はあくまでも混入物であり、この混入窒素による化合物は、光触媒の性能の観点、特に動作光の波長範囲については、悪影響を及ぼすことはあってもなんら新規な効果を生じないという結果であり、そのような認識をされていた。このように、これまで混入窒素がその光触媒体の動作光の波長範囲に新規な効果を生じなかった原因は以下にある。

【0026】

すなわち、これらの混入窒素原子は光触媒内部で窒素酸化物や有機物等を形成しているだけであり、チタン原子との結合をしていない。そのために、この混入窒素原子の効果により酸化チタンのバンドギャップ等、半導体としての光学特性に効果を有することはなかった。

【0027】

これに対し、本発明の窒素ドーブ光触媒体の特徴は、XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) による、窒素原子の化学的な結合状態の分析から明らかにできる。本発明の窒素原子は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を置換すること、または酸化チタン結晶の格子間にドーピングされること、または酸化チタンの結晶粒界にドーピングされることのいずれかまたはこれらの組み合わせを特徴とするため、XPSスペクトルが、従来の酸化チタン内に混入した窒素原子の場合とは異なる。

【0028】

本発明に係る光触媒物質は、従来の酸化チタン光触媒とは異なり、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶に窒素を含有させ、その結果として結晶中にTiとN原子間の化学的結合が存在する光触媒物質である。

【0029】

そして、この光触媒物質を各種形態で利用することができるが、図1に示すよ

うに、基板 1 上に膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜 2 として形成することが好適である。基材としては、用途により各種のものが利用可能であるが、例えばガラスが好適であり、ガラスの表面に光触媒物質の膜を形成することで、付着有機物の分解、防曇などの効果を得ることができる。なお、この光触媒体の製造については、後述する。

【 0 0 3 0 】

図 2 は、 $\text{Mg-K}\alpha$ X 線を用いた XPS 解析による窒素原子の $1s$ 殻のスペクトルであるが、この図に示すように、従来の酸化チタン光触媒に含まれる窒素原子と、本発明の光触媒中の窒素原子の化学的な結合状態が異なることが明確である。すなわち、前述のように従来の酸化チタン中の窒素原子は酸化物や有機物を形成するのに対し、本発明の光触媒では、窒素原子が Ti との結合を示している。

【 0 0 3 1 】

また、本発明者らは実験と平行して、理論計算においても本発明の光触媒体の検討を行った。具体的には、第一原理計算法の一つである。FLAPW (full-potential linearized-augmented-plane-wave) 法によって半導体光触媒の電子状態並びに光学特性を評価した。モデルには、アナターゼ酸化チタンの酸素の一部をアニオンで置換した $\text{TiO}_{1.75}\text{X}_{0.25}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{B}, \text{C}, \text{F}, \text{P}, \text{S}$) 単位格子を用いた。

【 0 0 3 2 】

図 3 は計算した半導体 Ti-O-X の状態密度 (density of state; DOS) である。ドーピング種によって、不純物順位の形成される位置が異なり、またこれらドーピング種のイオン性と相関があることがわかる。ここで、この図 3 の各状態密度におけるエネルギー $0\ \text{eV}$ よりマイナス側に立ち上がるのが価電子帯であり、 $2.5\ \text{eV}$ 近辺からプラス側に立ち上がるのが酸化チタンの伝導帯であり、その間がバンドギャップに相当する。水の還元準位が酸化チタンの伝導帯に近いことから、酸化チタンの伝導帯よりも、価電子帯の状態により、価電子帯の立ち上がりを酸化チタンの伝導帯に近づけ狭バンドギャップ化を図ることが望ましい。

【0033】

以上より、狭バンドギャップ化並びに不純物準位と酸化チタンのバンドとのスムーズな混成度の観点から、可視光照射によっても、動作が可能なドーピング種Xとして、N（窒素）、S（イオウ）が有効であることがわかった。

【0034】

図4（a）、（b）に、計算により得られた誘電率関数の虚数部のエネルギー依存性を示す。ここで、図4（a）は、酸化チタン結晶におけるx y方向についてのもので、図4（b）がz方向のものである。

【0035】

この誘電率関数の虚数部は、光学吸収特性の波長依存性に対応する。Ti-O-N、Ti-O-Sのいずれにおいても、吸収端が酸化チタンのそれと比較して低エネルギー側、すなわち長波長側にシフトしている。この結果は、N、Sのいずれか、あるいは双方のドーピングを酸化チタンに施すことによって、可視光動作化が可能であることを示している。また、図4（a）と（b）の差違から、酸化チタン、およびTi-O-X（X=NまたはS）のいずれにおいても光学的な異方性が強いことがわかり、この結果より光触媒活性の結晶面に対する依存性が強いことが分かった。

【0036】

これらアニオンXのドーピングによる酸化チタンの電子状態の変化は、チタン原子に対する、O、NまたはS間の原子準位の差に主に起因している。従って、上記の計算で用いたモデルのように酸素（O）を他のアニオンXで置換した場合のみならず、その他にも、格子を歪ませる形でアニオンXが結晶格子中に存在する場合や、結晶粒界にアニオンXが存在する場合、あるいはこれらの組み合わせの場合においても、酸化チタンを基体とする光触媒体中にTi-X結合が存在すれば、本発明のアニオンのドーピングによる効果が得られる。

【0037】

また、上記の計算では、アナターゼ型チタンの結晶格子をベースにアニオンドーピングの効果を検討したが、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、アモルファス酸化チタンへのアニオンドーピングにおいても同様の効果が得ら

れる。

【 0 0 3 8 】

以上のことから、本発明の光触媒体の製法にも工夫が必要となる。すなわち、窒素原子が負のイオン価を有しやすいような条件を選択する必要がある。

【 0 0 3 9 】

その具体例としては、

1. 還元雰囲気を用いる、
 2. 窒素のイオン価が負の材料を用いる、
 3. 材料を構成する T i , O , N 原子を熱、イオンビームやプラズマ照射により分離したのちに窒素含有酸化チタンを再結合、再構成させるため、真空槽内での反応を用いる、
- が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

本発明の製法においては、これらの観点から、可視光領域においても高い光触媒活性を呈する窒素ドーパ酸化チタンの製法について記述する。

【 0 0 4 1 】

また、本発明において作製する、窒素ドーパ酸化チタンの基本となる結晶構造については、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれでもよい。

【 0 0 4 2 】

(実施形態 1)

本実施形態では、スパッタリングにより、石英基板上に T i - O - N 薄膜光触媒薄膜を作成する光触媒体の製造例を示す。

【 0 0 4 3 】

石英基板および酸化チタンターゲットをスパッタリング装置の真空チャンバ内にセットする。そして、真空チャンバ内に窒素ガスおよび不活性ガス（例えば A r ガス、N e ガス）を所定量導入し、この混合ガスプラズマ中でスパッタリングする。これによって、石英基板上に T i - O - N 膜を膜厚 1 0 μ m 以下の厚さで堆積する。

【 0 0 4 4 】

スパッタリング中の全ガス圧は、例えば0.52 Pa、窒素分圧は、 $0\% < N_2$ 分圧 $\leq 100\%$ の範囲で設定すればよいが、20～60%程度が好適である。さらに、スパッタリングによるTi-O-N膜12の成膜後に熱処理（アニール）を行い、結晶化する。例えば、窒素雰囲気中で550℃、2時間程度熱処理することで、結晶化させることができる。すなわち、単に成膜しただけでは、アモルファス中に多結晶が混在するような構造であるが、熱処理を行うことで多結晶化、単結晶化を図ることができる。なお、石英基板を400～900℃の範囲内の温度で加熱しながらTi-O-N膜を形成することで、成膜後の熱処理を省略することもできる。

【0045】

上記の方法でTi-O-N膜を形成することで、窒素原子Nは、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を置換、または酸化チタン結晶の格子間にドーピングされる、または酸化チタンの結晶粒界にドーピングされることのいずれかまたはこれらの組み合わせを有するTi-O-N光触媒膜を形成することができる。

【0046】

さらに、Ti-O-N膜の窒素原子数比%は、窒素ガス分圧20%による成膜では熱処理前6.6%、熱処理後1.4%、窒素分圧100%の成膜では熱処理前12.7%、熱処理後0.5%であった。また、窒素ガス分圧40%、60%における成膜では、熱処理後のTi-O-N膜中の窒素原子数比%がそれぞれ1.4%、1.5%であった。

【0047】

ここで、本実施形態の方法で製造したTi-O-N光触媒を構成する窒素原子の状態を、従来の酸化チタン粉末と比較して説明する。X線回折による測定では、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンの回折線が観察されたが、窒化チタン(TiNやTi₂N)結晶に由来する回折線は観察されなかった。また、前述の図2に示すMg-K α X線を用いたXPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) による窒素Nの1s殻の測定結果から窒素原子の化学的な結合状態を判断したところ、本実施形態のTi-O-N中の窒素原子は、396～397 eV付近に、Ti-N結合に由来するピークを示す。

【 0 0 4 8 】

上記のように、本発明の $Ti-O-N$ 光触媒の X 線回折と XPS の二つの測定結果から、アナターゼ＋ルチル結晶構造を有する $Ti-O-N$ 中に Ti と N 原子の間の化学的結合が存在することが明らかである。

【 0 0 4 9 】

一般に光触媒用の酸化チタンとして市販されている粉末や膜中にも、製造過程で窒素原子が混入する場合があるが、図 2 に示すようにこれらの窒素原子のピークは 400 eV 付近に現れる。すなわち、従来の酸化チタンに混入する窒素原子は有機化合物やニトロ基を形成しているため、 $Ti-N$ 結合は観察されない。このように、製造過程に混入したり後処理で表面修飾される酸化チタンに存在する窒素とは、化学的な性質が異なる。

【 0 0 5 0 】

また、膜厚が 160 nm の $Ti_{33.9}O_{64.7}N_{1.4}$ について触媒活性を測定した結果を図 5 (b) に○印で示す。この測定は、光触媒チェッカー（真空理工（株）製）の光源を図 5 (a) に示すようなスペクトルを持つ、波長 $\lambda \geq 410\text{ nm}$ の可視光源に代えて、メチレンブルーの分解速度を光の透過率から測定することで行った。

【 0 0 5 1 】

本実施形態のスパッタ法の場合、同じ方法で製造したアナターゼ型酸化チタン（図 5 (b) に黒の菱形で示す）と比較して、波長 $\lambda \geq 410\text{ nm}$ での触媒活性が著しく向上していることがわかる。

【 0 0 5 2 】

また、実験によれば、窒素ガス分圧 20% 、 40% 、 60% 、 100% で製造した $Ti-O-N$ 膜のすべてにおいて、光触媒機能が発現した。たとえば、 $Ti_{32}O_{66}N_2$ の組成比の膜でも同様な光触媒活性を示した。従って、 $Ti-O-N$ 膜の窒素含有量は、その原子数比%を $X\%$ とした場合、 $0 < X < 13$ とすることが好適であることがわかった。なお、 $Ti-O-N$ 膜の光触媒機能としては、熱処理後のものが優れており、熱処理後の窒素濃度としては、 5% 以下、がより好ましい。

【0053】

上述の説明では、酸化チタンターゲットを用いて、窒素ガスを含むアルゴンガスのプラズマ中でTi-O-N膜を成膜したが、窒化チタンターゲットを酸素を含むガスのプラズマ中で成膜してもよい。さらに、ターゲットに酸化チタンと窒化チタンの2つを用いたり、酸化チタンと窒化チタンの混合物ターゲットを用いることもできる。

【0054】

なお、基板は、本実施形態以外にもガラス、セラミック、金属、活性炭等の有機物、シリカ等の材料の板材や、ハニカム構造の多孔体など各種のものが利用可能である。

【0055】

(実施形態2)

酸化チタン(III) (Ti_2O_3) を、ガラス基板上に電子ビーム蒸着により蒸着する。この時、窒素ガスを、総圧力が0.0266Pa (0.2mTorr) となるように真空チャンバに導入する。製造した膜を、500℃の100%窒素ガス雰囲気中で2時間熱処理することにより、アナターゼ+ルチル構造のTi-O-N膜が製造する。この膜のXPS分析の結果、TiとN原子間の結合が確認され、またX線回折結果からはTiNあるいは Ti_2N 結晶が見られないことから、窒素原子が、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を置換すること、または酸化チタン結晶の格子間にドーピングされること、または酸化チタンの結晶粒界にドーピングされることのいずれかまたはこれらの組み合わせを有するTi-O-N光触媒を形成したと判断できる。

【0056】

なお、蒸着材料は、本実施形態の酸化チタン(III)に限らず、組成比の異なる酸化チタンや金属チタンでもよい。また基板は、本実施形態以外にもガラス、セラミック、金属、活性炭等の有機物、シリカ等の材料の板材や、ハニカム構造の多孔体など各種のものが利用可能である。また蒸着時の雰囲気であるが、窒素ガスと酸素ガスの混合雰囲気でもよい。ただし、この場合には、酸素ガス分圧が高いほど膜中に窒素原子が入りにくくなり、膜中の窒素組成比が低くなるので、

熱処理時にアンモニアガスを用いると熱処理効果が高くなる。この時の処理温度は400℃から700℃の温度範囲にあればよい。これを超える温度における処理では窒化チタンが形成されるので好ましくない。また、蒸着時に真空雰囲気内でプラズマ状態をつくり、蒸着粒子をイオン化、励起粒子として活性化するイオンプレーティング法やアークイオンプレーティング法を用いれば、基材との密着性の高いTi-O-N光触媒膜が形成できる。また、その他にもクラスターイオンビーム法によっても条件を選択することにより製造できる。

【0057】

さらには、酸素雰囲気中で成膜することにより酸化チタン膜を形成し、この膜をアンモニアガスを含む雰囲気、あるいは窒素と水素の両方を含む雰囲気、400℃から700℃の温度範囲で熱処理することによってもTi-O-N光触媒が得られる。

【0058】

(実施形態3)

本実施形態では、アルコキシドを用いたゾルゲル法での製造例を示す。チタニアゾルは、超微粒子の酸化チタンを水に懸濁させたり、アルコールと四塩化チタンや金属チタンとの反応などによって得られるチタンのアルコキシドを加水分解したりすることによって調製される。その際、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルジアミノエタノール、ジイソプロパノールアミンなどのアルコールアミン類やジエチレングリコールなどのグリコール類を添加すると均一で透明なチタニアゾルが得られる。

【0059】

これらのチタニアゾルを、滴下法、塗布法、スプレー法などによってコーティングし、アンモニアあるいは窒素を含む雰囲気中で熱処理することによって、紫外光のみならず可視光照射によっても光触媒活性を呈するTi-O-N光触媒膜を製造することができる。処理温度は、300℃から800℃の範囲が好ましい。より好ましくは、450℃から700℃の温度範囲がよい。

【0060】

そのほかに、膜をアンモニア水に浸したり膜の表面にアンモニア水を塗布してアンモニア水をコーティングしたのちに熱処理する方法を用いても、本発明のTi-O-N光触媒が製造できる。

【 0 0 6 1 】

(実施形態4)

本実施形態では、ガス中処理によりTi-O-Nを担体の表面にコーティングする方法を示す。チタン酸化物粒子を分散懸濁させた溶液中に、ハニカム構造体を30分浸すことにより、構造体の表面に上記チタン酸化物分散溶液をコーティングする。これをアンモニアガス、あるいは窒素を含む雰囲気中で550℃において熱処理を行うことにより、溶液分は蒸発し、その結果ハニカム構造体の表面にTi-O-Nが形成される。熱処理温度は450℃以上700℃以下の範囲内であればよい。

【 0 0 6 2 】

また、この場合、反応ガスにはアンモニアガスとアルゴンガス等の不活性ガスの混合ガスを用いると、窒化チタンを形成することなく本発明のTi-O-N相を形成するための条件範囲が広くなり、製造の再現性が向上する。またガスの取り扱いも容易となり都合がよい。また、アンモニアガス、あるいは窒素を含む雰囲気中で熱処理する前に、予備熱処理をすることにより、ハニカム構造体と光触媒粒子との密着性が向上する。

【 0 0 6 3 】

図6に、上記ハニカム構造体にコーティングするのと同じ条件で、(窒素+アルゴン)混合ガス流中で熱処理することによりガラス板上に製造した膜状Ti-O-Nの光透過スペクトルを示す。処理時間が30分、60分と長くなるのに伴って可視光透過率が減少していることから、アンモニア雰囲気中での熱処理により可視光吸収性能が向上していると判断できる。

【 0 0 6 4 】

図7は、これらの膜のXPSによる分析結果である。396~397eV付近に、Ti-N結合に由来するピークが観察される。X線回折においては窒化チタン(TiN)結晶に由来する回折線は観察されないことから、本実施形態の処理

により、 TiO_2 結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、または TiO_2 結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または TiO_2 の結晶粒界に窒素原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより TiO_2 結晶に窒素を含有させた光触媒体が形成されていることがわかる。

【0065】

また、XPSにより分析した組成比は、いずれの処理条件の場合においても $Ti_{34}O_{65}N_1$ であった。

【0066】

ここで、ハニカム構造体の表面に $Ti-O-N$ をコーティングするためのゾルは、通常チタニア膜を形成するのに使われるチタンアルコキシドでもよい。塩化チタン、有機チタン化合物などの溶液でもよい。また、チタンイソプロポキシドのエタノール溶液中に、塩酸とエタノールを溶解させた水溶液を混合する。この混合溶液を、 $40\sim 50^{\circ}C$ の温度で攪拌すると、ゾルが形成されるが、これを用いてもよい。

【0067】

また、ハニカム構造体の代わりにグラスファイバー、ゼオライト、FSM多孔体、活性炭、繊維等を用いて、 $Ti-O-N$ 光触媒を形成してもよい。

【0068】

(実施形態5)

粒径 10 nm 前後の酸化チタン粒子をチャンバの中に設置し、 $1.33\times 10^{-3}\text{ Pa}$ ($1\times 10^{-5}\text{ Torr}$)以下に真空排気する。その後、チャンバ内に窒素ガスを例えば 0.399 Pa (3 mTorr)導入し、 200 W の投入電力で高周波プラズマを生成する。この高周波窒素プラズマ照射を30分行うことで、 $Ti-O-N$ 光触媒が製造できる。なお、プラズマを生成するガスは、窒素ガスに限らなくてもよく、窒素ガスと不活性ガスの混合ガス、あるいは窒素ガスと水素ガスの混合ガスを用いるとさらにその効果が向上する。投入電力は、装置のサイズに依存するため、上記の値に限らない。また上記酸化チタンは粒子でなくてもよく、薄膜、ファイバーでもよい。プラズマは、この他にECRプラズマ等の低温プラズマ、あるいは熱プラズマのどのような性格のものを用いてもよく、また

マイクロ波プラズマCVD等の手法によっても実現できる。

【0069】

(実施形態6)

本実施形態では、イオン注入法による製造例を示す。具体的には、イオン注入装置を用いて窒素イオンを30keV以上500keV以下のエネルギーに加速して酸化チタンに照射して行う。この場合、酸化チタンの表面と表面から約300Åの間の深さに、注入された窒素イオンはそのほとんどが分布することになり好ましい。注入エネルギーとしては、50keV以上400keV以下がより好ましい。さらに好ましくは100keV以上200keV以下である。

【0070】

使用するイオン注入装置については特に制限はない。半導体分野で不純物のドーピングに使用されている、市販の装置を用いることができる。ただし、注入エネルギーと注入量を必要な値に設定できる装置を選択することが好ましい。

【0071】

酸化チタンにイオン注入されるイオンの注入量は、照射面積 1 cm^2 あたり 1×10^{14} イオン以上 1×10^{19} イオン以下が好ましい。より好ましくは、照射面積 1 cm^2 あたり 1×10^{16} イオン以上 1×10^{17} イオン以下である。イオンの導入量が少なすぎると、可視光領域の光を吸収して光触媒活性を発現する効果が小さくなり、逆に多すぎると活性が低下することがあるので好ましくない。

【0072】

イオン注入後のTi-O-Nは、アニール処理されることがより好ましい。アニール処理を行うことにより、触媒活性はさらに向上する。アニール処理の方法は特に制限はない。一般には空气中で電気炉を用いて行われる。アニール処理の温度は通常200℃以上700℃以下であり、好ましくは300℃以上500℃以下である。アニール処理の時間は特に制限はなく、適宜選択されるが、通常1時間～6時間で行われる。

【0073】

(実施形態7)

本実施形態では、超微粒子光触媒Ti-O-N膜の作製例を示す。製造した装

置は、図 8 に示す装置であり、超微粒子生成室 1 0、差動排気室 1 2、膜形成室 1 4 からなり、超微粒子生成室 1 0 は差動排気室 1 2 と管 1 6 により接続され、差動排気室 1 2 と膜形成室 1 4 が弁 1 8 を有する管 1 8 によって連結されている。また、超微粒子生成室 1 0、差動排気室 1 2、膜形成室 1 4 には、真空ポンプ 2 2 がそれぞれ弁を介し接続されている。さらに、超微粒子生成室 1 0 には、抵抗加熱可能なコンボジット E C ポート 2 4 が設けられており、またヘリウムガスおよび窒素+酸素混合ガスが導入できるようになっている。また、膜形成室 1 6 には、成膜台 2 6 が設けられている。

【 0 0 7 4 】

まず、超微粒子生成室 1 0、差動排気室 1 2、膜形成室 1 4 とともに 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr) 程度の真空にする。その後、超微粒子生成室 1 0 に He ガスを 13.3 kPa (100 Torr) になるまで導入する。それから超微粒子生成室 1 0 内の窒素ガス噴出孔を通して、所定の流量の窒素+酸素混合ガスを流し始める。その後、コンボジット E C ポート 2 4 に通電し、ポート 2 4 上の金属チタンが所定の蒸発温度になるようにコントロールする。蒸発した Ti は窒素ならびに酸素と反応して、Ti-O-N を形成する。この時の反応ガスの流量比は窒素：酸素 = 99.99 : 0.01 から 90 : 10 である。

【 0 0 7 5 】

反応生成した粒子を成膜する際には、差動排気室 1 2 から膜形成室 1 4 に流れる弁 2 0 を開け、Ti-O-N 粒子の混入したガスを、He ガス 200 ml/min の流量で超微粒子生成室 1 0 に流す。膜形成室 1 4 では、ガラス、セラミックス、金属、活性炭等の有機物、シリカ等の材料の板材や、ハニカム構造の多孔体を成膜台 2 6 に載せておき、この成膜台 2 6 を所定の速度で動かすことにより、超微粒子を混入させたガスを吹きつけ、超微粒子膜を順次形成させていく。

【 0 0 7 6 】

なお、この手法では、蒸発材として金属チタンを用いたが、蒸発材に窒化チタンや酸化チタンを用いてもよい。

【 0 0 7 7 】

またその他に本発明の光触媒を微粒子化する方法として、金属蒸気合成法、流

動油状真空蒸発法等の物理的手法が、またコロイド法、アルコキシド法などの液相での化学的な方法、あるいは有機金属化合物の熱分解法、チタン塩化物、酸化物・含水酸化物や酸窒化物、窒化物の、アンモニアあるいは窒素を含むガス中での還元法のような気相中での化学的な方法によっても製造できる。

【 0 0 7 8 】

(実施形態 8)

本実施形態では、エマルション燃焼法を用いた、大きな比表面積の $Ti-O-N$ 光触媒粉末の製造方法を示す。本発明の製造方法は、チタン、あるいはチタンと窒素原子の両方を含む物質、あるいはチタンを含む物質と窒素原子を含む物質の両方を可燃性液体中に懸濁させたサスペンション、または上記物質を溶解した溶液を、可燃性液体中に乳濁させたエマルションのうち的一方または双方を噴霧するとともに該サスペンションまたはエマルションを窒素雰囲気、アンモニアガス雰囲気のいずれはあるいはこれらの組み合わせで加熱するものである。

【 0 0 7 9 】

金属そのもの、あるいは金属塩等が挙げられる。従って、チタンの塩化物、錯塩等が挙げられる。すなわち、チタン原子を含み上記サスペンションまたはエマルションを作製できるものであれば、その形状のいかんによらず原料として用いることができる。また、チタンアルコキシドを用いてもよい。

【 0 0 8 0 】

また、サスペンションの調製は、チタン、あるいはチタンと窒素原子の両方を含む物質、あるいはチタンを含む物質と窒素原子を含む物質の両方をそのまま可燃性液体中に懸濁させる。エマルションの調製は、チタン、あるいはチタンと窒素原子の両方を含む物質、あるいはチタンを含む物質と窒素原子を含む物質の両方を溶媒中に溶解させた溶液を可燃性液体中に乳濁させる。従って、必ずしも溶媒に溶解しない物質でも可燃性液体中に懸濁させることにより、光触媒粉末の製造原料として用いることができる。

【 0 0 8 1 】

なお、サスペンションの場合、可燃性液体中に懸濁させる物質の形状としては、粒子状等、どのようなものでもよいが、微細なものほど微細な粉末が得られる

。また、エマルションの場合、チタン、あるいはチタンと窒素原子の両方を含む物質、あるいはチタンを含む物質と窒素原子を含む物質の両方を溶解させる溶媒としては、水が望ましい。

【 0 0 8 2 】

可燃性液体は、サスペンションまたはエマルションの媒体となるものであり、灯油、ケロシン、ガソリン等が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上で使用する。

【 0 0 8 3 】

サスペンションまたはエマルションの作製時、液体状態で混合するため、該サスペンションまたはエマルションは均質なものとなる。この均質性により、窒酸化物の製造の際、サスペンションまたはエマルションの噴霧および加熱時に温度分布が生じないため、組成の均一性が損なわれない。

【 0 0 8 4 】

なお、チタン、あるいはチタンと窒素原子の両方を含む物質、あるいはチタンを含む物質と窒素原子を含む物質の両方を溶解した溶液を可燃性液体中に乳濁させる場合、乳化剤の添加、あるいはホモミキサ等による攪拌を行うのがよい。乳化剤としては、金属イオンを含まないものが望ましく、特にノニオン系界面活性剤を用いるのが望ましい。

【 0 0 8 5 】

また、エマルションを作製する際、適切な乳化剤を用いることにより、径がほぼ均一な球が分散した懸濁液が得られる。この分散球の径の均一性が得られる光触媒粉末の粒径に反映される。分散球の径が均一なエマルションを作製することは容易であり、従って、粒径の均一な酸化物粉末を製造することは容易である。また、噴霧粒子の凝集もないためより粒径の均一な酸化物粉末が得られる。

【 0 0 8 6 】

サスペンションまたはエマルションを噴霧する方法としては、圧縮空気を用いる噴霧器に、定量ポンプによりサスペンションまたはエマルションを供給し、噴霧する方法等が挙げられる。噴霧量が多いほど生産効率がよいが、燃焼温度が高くなりすぎるために、噴霧に上限が存在することがある。

【0087】

本実施形態では、サスペンションまたはエマルションを噴霧するとともに該サスペンションまたはエマルションを窒素雰囲気、アンモニアガス雰囲気 of いずれはあるいはこれらの組み合わせで加熱する。これにより、サスペンションまたはエマルション中の可燃性液体を燃焼させる。

【0088】

加熱方法としては、噴霧液滴をバーナ等により加熱する、あるいは噴霧液滴を火炎または高温に加熱した部分を通過させる方法等がある。加熱する際の雰囲気としては、窒素雰囲気、アンモニアガス雰囲気 of いずれはあるいはこれらの組み合わせが必要である。

【0089】

製造した光触媒粉末は、飛散しないように捕集する。このようにして、粉末を製造する。本発明では、従来のような仮焼、粉碎工程がないため、不純物の混入がなく、少ない工程で行える。

【0090】

本実施形態の方法では、初期材料としてTi源としては $TiCl_4$ 、N源としては NH_4Cl を用いたときに、 $Ti-O-N$ 光触媒中のN組成比が4.5%であり、その後大気雰囲気中で500℃熱処理した後に2.1%となった。また、大気雰囲気中で800℃熱処理したときには1.4%となった。前者2つの結晶相はアナターゼ、後者はルチルであったが、いずれも可視光領域において光触媒活性を示した。

【0091】

また、初期材料として、Ti源としては $TiCl_4$ 、N源として、液中に NH_4^+ イオンを含ませるかわりに、アンモニアガスを導入しつつ製造した場合においても $Ti-O-N$ 光触媒中のN組成比0.9%の光触媒体が得られた。

【0092】

(実施形態9)

硫酸チタニル、硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物を、必要に応じて結晶種の存在下に、アンモニウム塩、アンモニア水を添加し

加水分解する方法、または硫酸チタニル、硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物に、必要に応じて結晶種の存在下に、アンモニウム塩、アンモニア水を添加し、中和する方法、あるいは、酸化チタンの懸濁液を、アンモニウム塩、アンモニア水を加え、水熱処理する方法などがある。前記チタン化合物の加水分解は、チタン化合物の水溶液の沸点温度以下で行うことが好ましい。

【 0 0 9 3 】

前記の方法において得られた生成物を $Ti-O-N$ 光触媒として用いることができるが、必要に応じて、該生成物を分別し、洗浄し、乾燥あるいは焼成してもよい。分別は通常の濾過や傾斜法などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、 $100 \sim 200^{\circ}C$ の温度が適当である。焼成の温度は $200 \sim 500^{\circ}C$ の温度が適当である。

【 0 0 9 4 】

(光触媒の性能)

上記実施形態に示した光触媒体を膜構造にした場合の、図 5 (b) に示す波長 $\lambda \geq 410 \text{ nm}$ の可視光照射におけるメチレンブルーの分解性能を図 5 (a) に示す。測定したサンプルは、薄膜形状にしやすい実施形態の実験結果を示した。具体的には、既に説明した実施形態 1、実施形態 2 の蒸着膜、イオンプレーティング膜、実施形態 4 の酸化チタンのアンモニア処理膜についての実験結果である。また、比較例として、酸化チタン膜の特性も示した。これらの結果から、本発明の光触媒体、ならびに製造方法は、紫外光のみならず可視光の照射によっても高い活性を呈する光触媒の実現に有効であることが明らかである。

【 0 0 9 5 】

さらに、実施形態 1 の光触媒薄膜を白色蛍光灯の下で評価した場合の結果を図 9 に示す。輝度 2000 cd/m^2 の蛍光管から 15 mm 離れた位置から光を照射した。本発明の光触媒は、蛍光灯下でも光触媒活性が高い。白色蛍光灯は太陽光と比較して紫外線の含有量がきわめて低い。従って、従来の酸化チタン光触媒では、一般の室内住環境下では、光触媒性能を発揮できなかった。これに対し、本発明の光触媒は室内環境下においても十分に効果を発揮することがわかる。

【0096】

(その他)

なお、本発明のTi-O-Nの結晶系であるが、材料内部に窒化チタンTiNを形成することは好ましくない。本発明にかかわるTi-O-NではN原子は、上述したように、二酸化チタンTiO₂結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、またはTiO₂結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、またはTiO₂の結晶粒界に窒素原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせによるため、X線回折法による解析ではTiO₂の回折線のみが現れる。一般に従来技術の酸化チタン光触媒では、アナターゼ型の活性が高いため望ましいとされているが、本発明のTi-O-N光触媒では、その基本結晶としてアナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれの結晶系でもよい。

【0097】

また、上記実施形態における製法では、Ti-O-N光触媒を例に挙げて説明を行ったが、これらの製法はTi-O-Nに限られるわけではなく、Ti-O-Nに第4、第5の元素をドーピングした材料系、及び二酸化チタンTiO₂結晶の酸素サイトの一部をイオウ原子で置換すること、またはTiO₂結晶の格子間にイオウ原子をドーピングすること、またはTiO₂の結晶粒界にイオウ原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせによるTi-O-S、ならびにTi-O-Sに第4、第5の元素をドーピングした材料系にもこの製法は適用される。

【0098】

すなわち、Ti-O-Nに、さらにS, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Auの元素のうち少なくとも一つを含有させた光触媒、ならびにTi-O-SにV, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Auの元素のうち少なくとも一つをを含ませた光触媒にも、もちろん本発明の製法を基本に適用できる。

【0099】

また、本発明の製法は、Ti-O-Nのみならず、酸化亜鉛、酸化ジルコニウ

ム、酸化スズ、酸化タングステン等の酸化物半導体結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、または該結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または該結晶粒界に窒素原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせによる光触媒体、ならびにこれら光触媒体に、さらに S, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au の元素のうち少なくとも一つを含有させた光触媒にも、もちろん本発明の製法を基本に適用できる。

【0100】

さらには、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステン等の酸化物半導体結晶の酸素サイトの一部をイオウ原子で置換すること、または該結晶の格子間にイオウ原子をドーピングすること、または該結晶粒界にイオウ原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせによる光触媒体、ならびにこれら光触媒体に、さらに V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au の元素のうち少なくとも一つを含有させた光触媒にも、もちろん本発明の製法を基本に適用できる。

【0101】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶に窒素を含有させ、その結果として結晶中に Ti と N 原子間の化学的結合が存在する。このため、可視光を吸収して、光触媒機能を発揮する光触媒を得ることができ、太陽光の下や蛍光灯の光を受ける室内においても十分な光触媒機能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態の光触媒体の構成を示す図である。

【図2】 実施形態の光触媒物質における窒素原子の 1 s 殻の結合エネルギースペクトル (XPS スペクトル) を示す図である。

【図 3】 $Ti-O-X$ の状態密度を示す図である。

【図 4】 誘電率関数の虚数部のエネルギー依存性を示す図である。

【図 5】 可視光光源のスペクトルおよび実施形態の光触媒機能を示す図である。

【図 6】 実施形態 4 における光触媒物質の光吸収スペクトルを示す図である。

【図 7】 実施形態 4 の光触媒物質における窒素原子の $1s$ 殻の結合エネルギースペクトル (XPS スペクトル) を示す図である。

【図 8】 実施形態 7 における超微粒子膜生成装置の構成を示す図である。

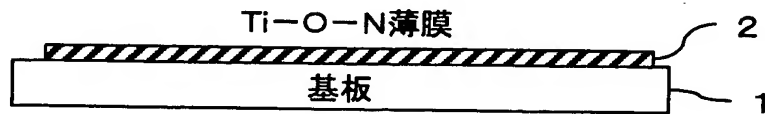
【図 9】 実施形態の光触媒物質の蛍光灯の下での光触媒機能を示す図である。

【符号の説明】

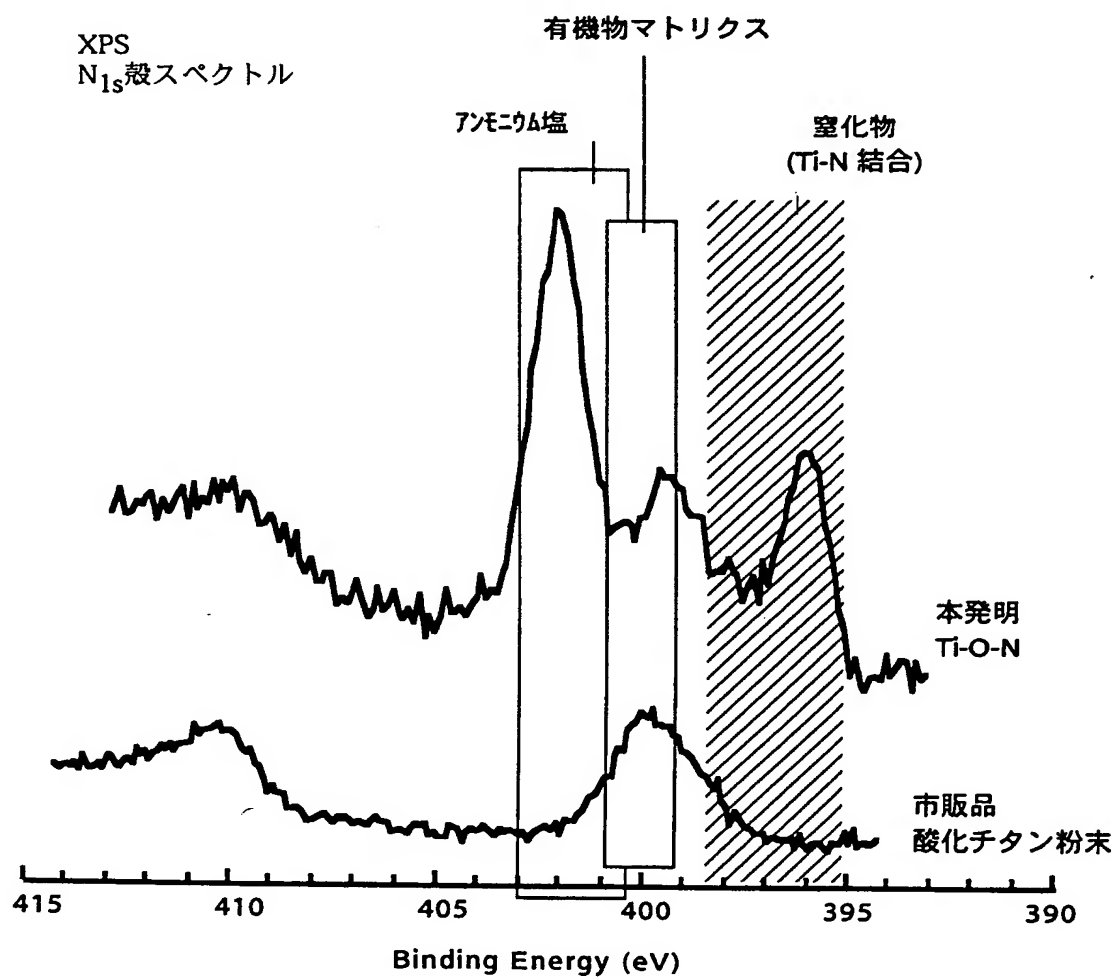
1 基板、2 $Ti-O-N$ 薄膜。

【書類名】 図面

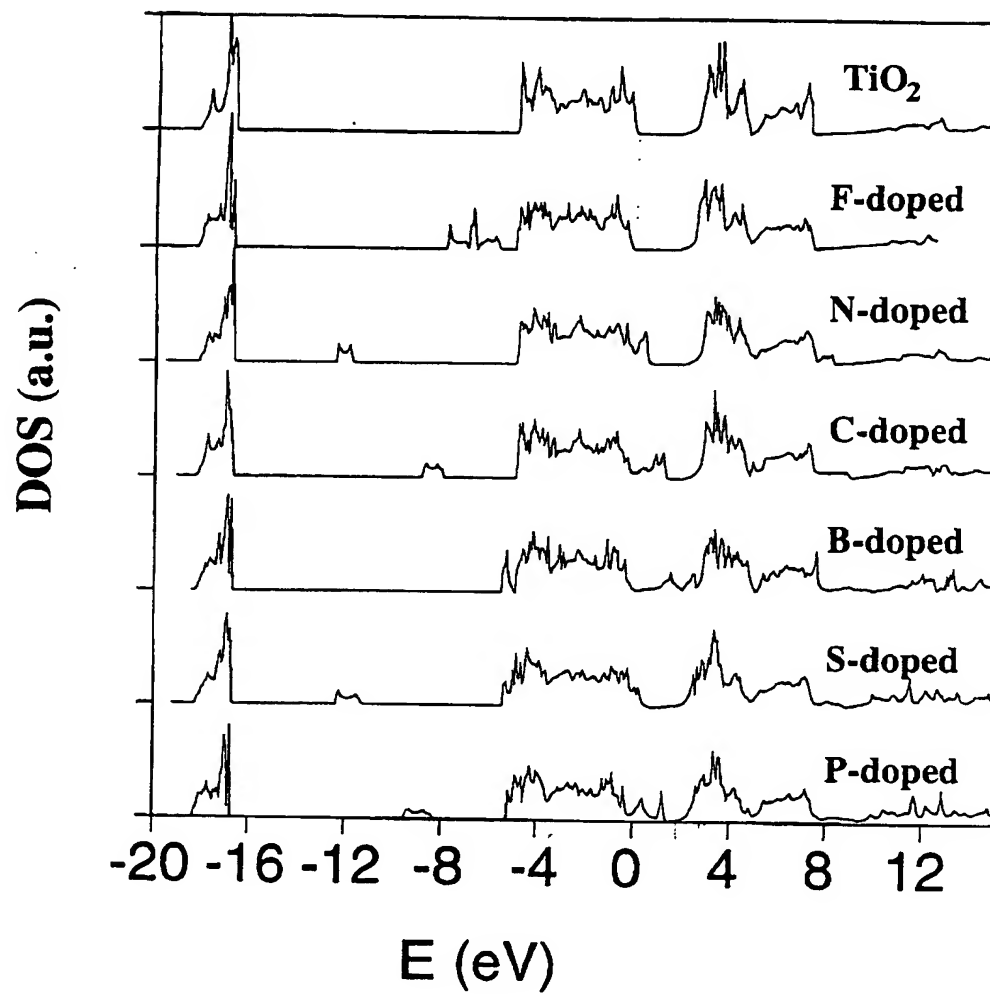
【図 1】



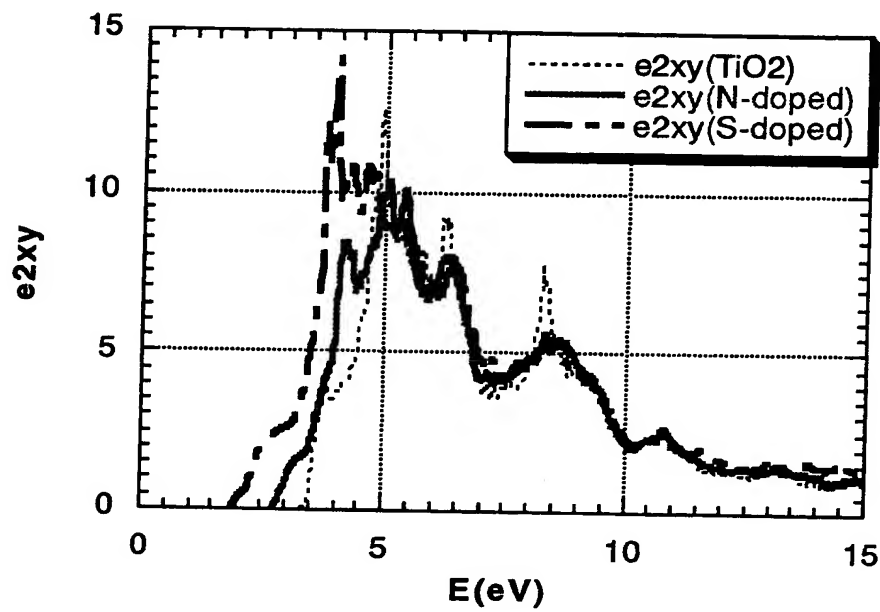
【図 2】



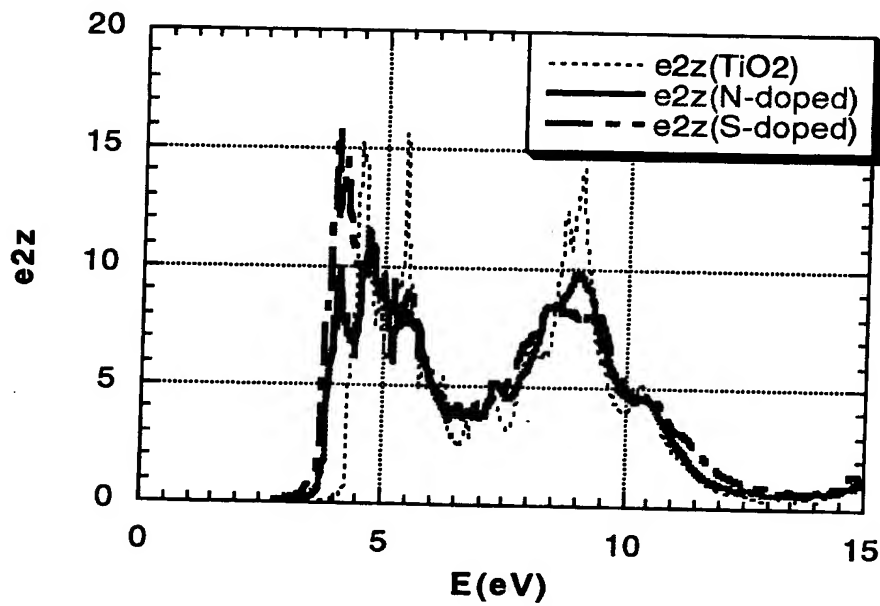
【図3】



【図4】

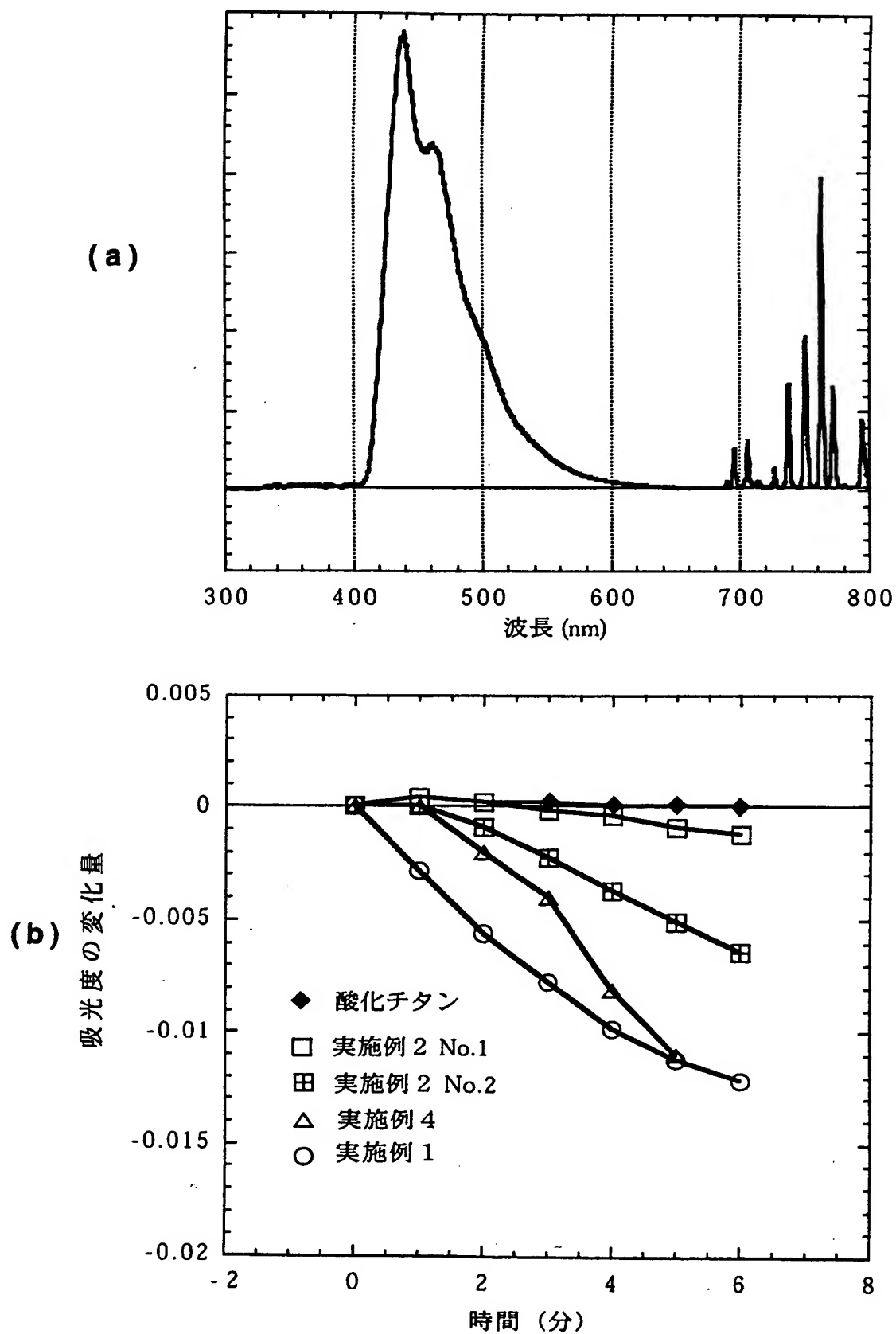


(a)

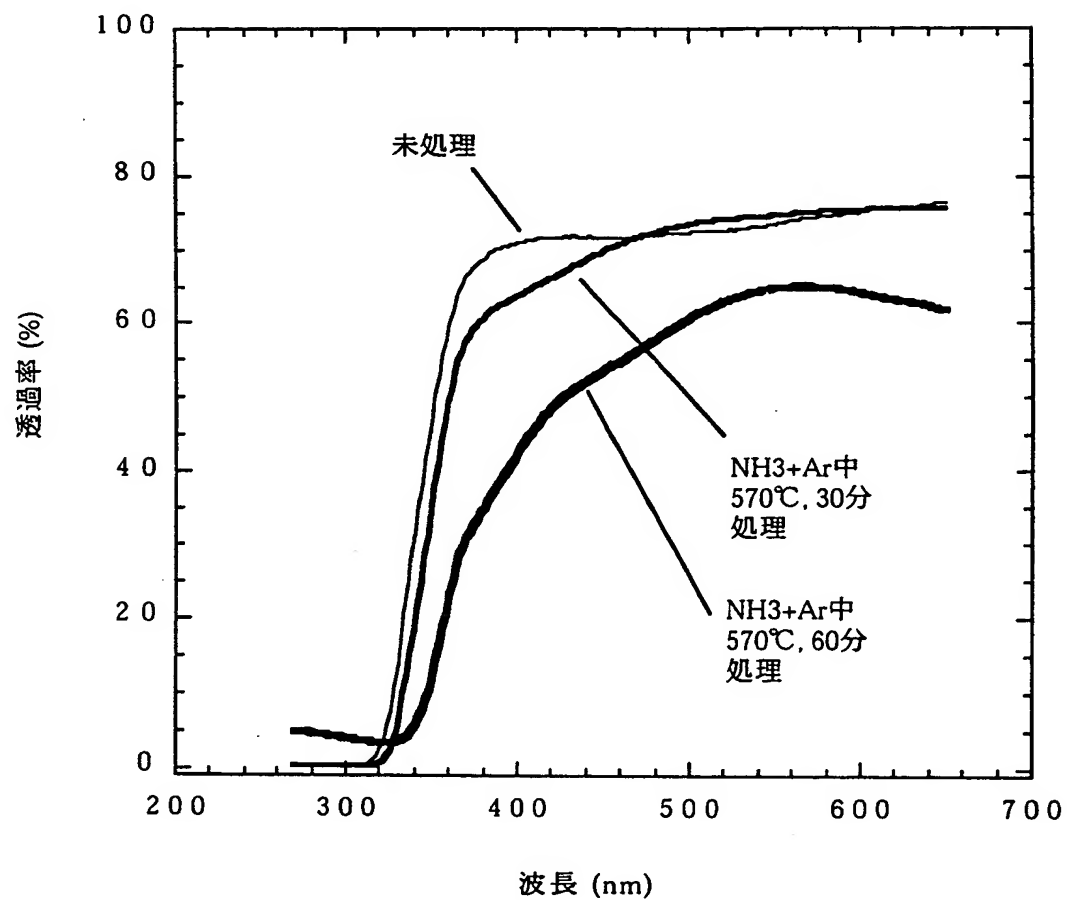


(b)

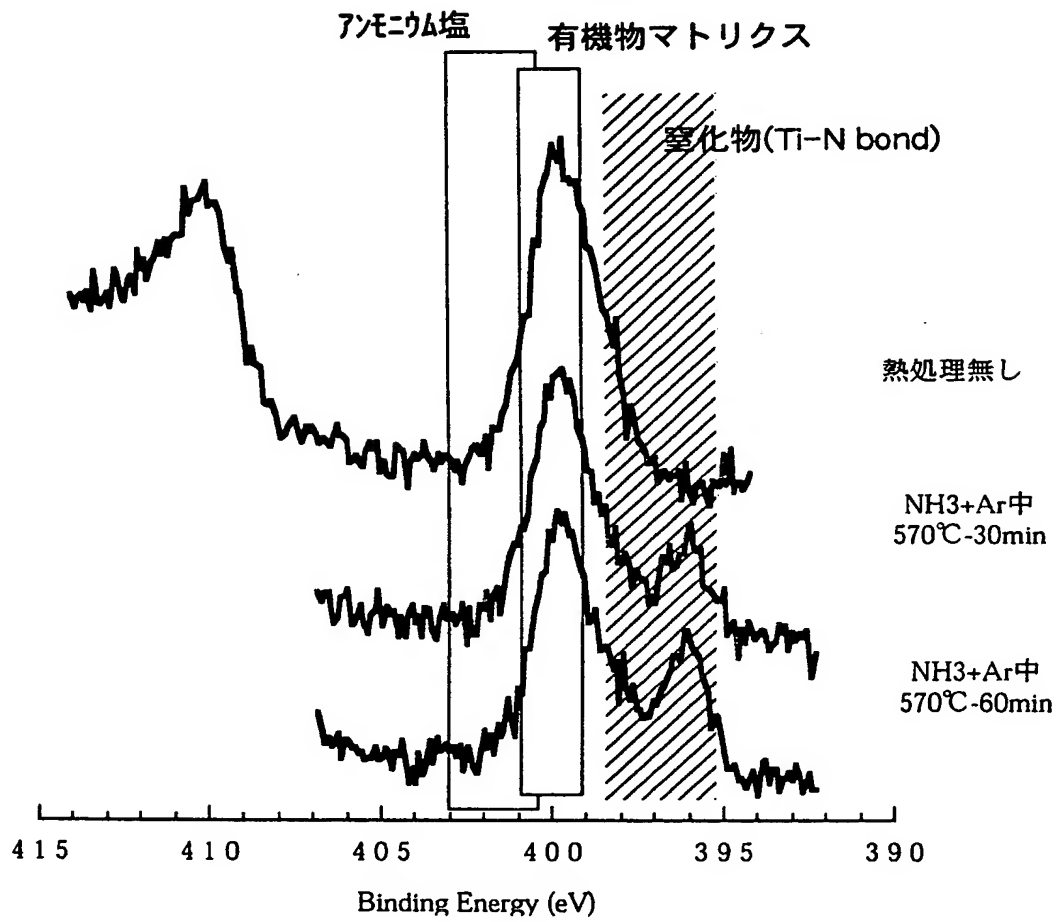
【図5】



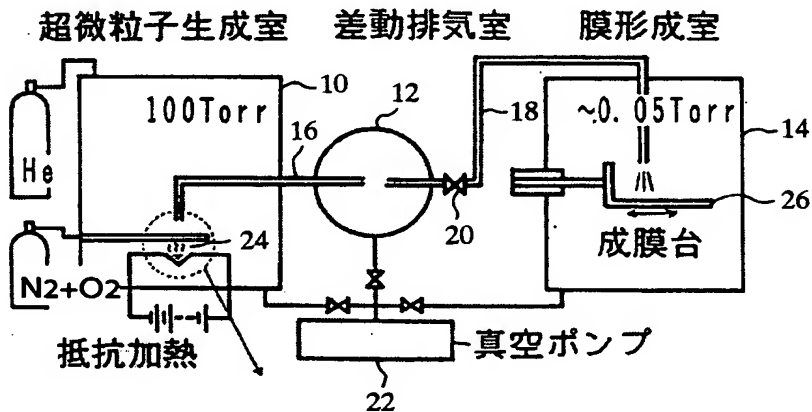
【図 6】



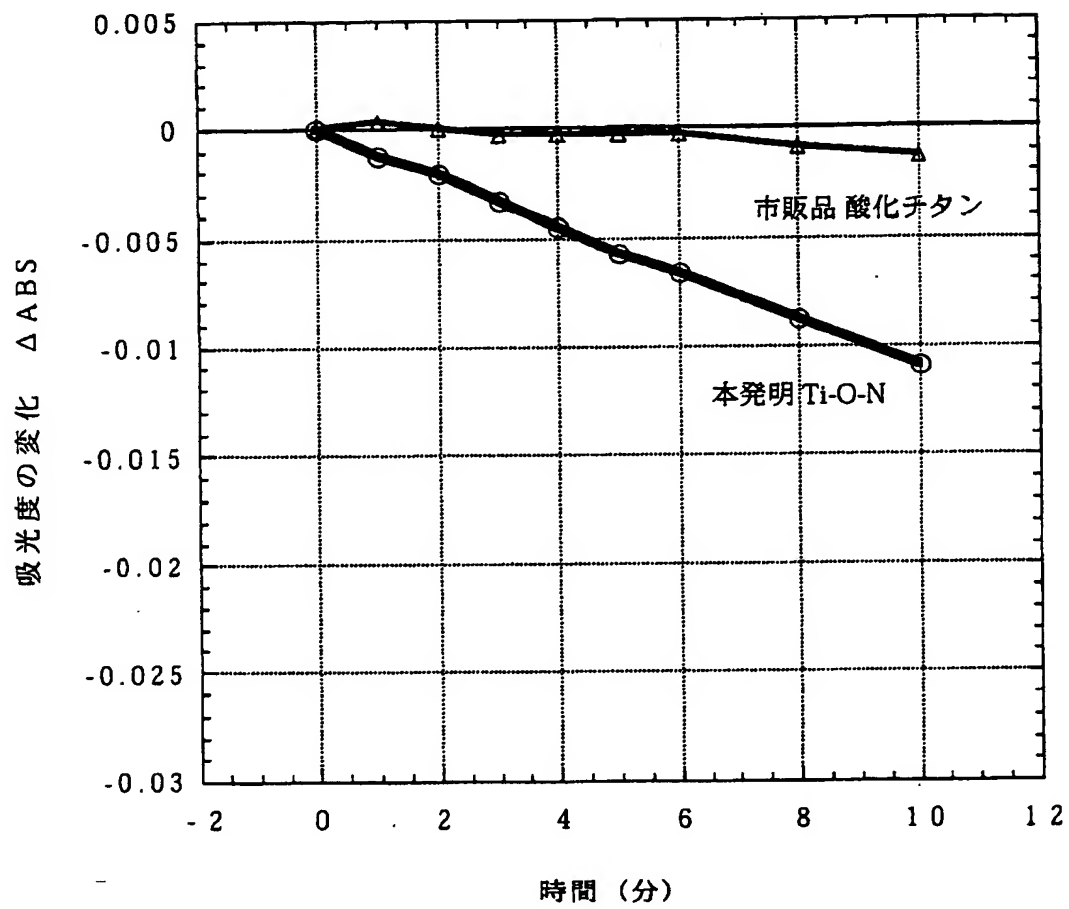
【図 7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光により光触媒機能を発揮する光触媒物質を得る。

【解決手段】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶に窒素を含有させる。これによって、その結果として結晶中にTiとN原子間の化学的結合が存在することになり、可視光を吸収して光触媒機能を発揮する。例えば、基板1上にTi-O-N薄膜を10 μ m以下の膜厚で形成する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

氏 名 株式会社豊田中央研究所